

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-33763

(P2013-33763A)

(43) 公開日 平成25年2月14日(2013.2.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5HO29
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	5HO50
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	
HO 1 M 4/40 (2006.01)	HO 1 M 4/40	
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2012-249553 (P2012-249553)	(71) 出願人	000003067 TDK株式会社
(22) 出願日	平成24年11月13日(2012.11.13)		東京都中央区日本橋一丁目13番1号
(62) 分割の表示	特願2000-374645 (P2000-374645) の分割	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
原出願日	平成12年12月8日(2000.12.8)	(74) 代理人	100113435 弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100124062 弁理士 三上 敬史
		(74) 代理人	100145012 弁理士 石坂 泰紀
		(72) 発明者	小川 和也 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】高いイオン伝導度を有し、内部抵抗の増加を抑えつつ、サイクル特性の良好なりチウム二次電池を提供する。

【解決手段】リチウムを吸蔵/放出する正極と負極と、リチウム塩を溶解した電解液とを有し、リチウム塩としてフッ化リン酸リチウムとフッ化硼素酸リチウムとを有し、電解液溶媒として30体積%超のエチレンカーボネートを含む構成のリチウム二次電池とした。電解液は、 γ -ブチロラクトンを含まず、リチウム塩は、フッ化リン酸リチウムとフッ化硼素酸リチウムとをLiPF₆とLiBF₄とに換算してモル比で9/1~7/3有し、電解液中の濃度が0.8~1.0mol/Lであり、負極はリチウム金属、リチウム合金又は酸化物材料である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムを吸蔵/放出する正極と負極と、リチウム塩を溶解した電解液とを有し、リチウム塩としてフッ化リン酸リチウムとフッ化硼素酸リチウムとを有し、電解液溶媒として30体積%超のエチレンカーボネートを含む、

前記フッ化リン酸リチウムとフッ化硼素酸リチウムとを LiPF_6 と LiBF_4 とに換算してモル比で9/1~7/3有し、

前記電解液中の前記リチウム塩の濃度が、0.8~1.0mol/Lであり、

前記負極がリチウム金属、リチウム合金又は酸化物材料であり、

前記電解液が - ブチロラクトンを含まない、リチウム二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液を有するリチウム二次電池電池に関し、より詳しくは非水電解液の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、エネルギー密度が高いことから携帯機器を中心にリチウム二次電池が注目されている。この電池は、水の分解電圧よりも高い電圧を有しているため、非水系電解液が用いられている。

20

【0003】

非水電解液の溶質としては LiPF_6 と LiBF_4 などが使用されているが、なかでも LiPF_6 を溶質とする電解液は、イオン伝導度が高いため、最も多く用いられている。

【0004】

しかしながら、 LiPF_6 を電解質に使用した場合、充電状態で60の高温で保存を行うと、電池の内部抵抗が大幅に増加するという問題がある。電池の内部抵抗の増加は、放電容量の減少を招き、結果としてエネルギー密度が著しく低下してしまう。この問題は特開平8-64237号公報に開示されているように、電解質に用いるリチウム塩に LiPF_6 と LiBF_4 とを混合して用いることで解決することができる。

30

【0005】

しかし、単に LiPF_6 と LiBF_4 とを混合しただけでは、60の保存後のサイクル特性が非常に悪くなる場合があり、さらなる改良が必要であった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、高いイオン伝導度を有し、内部抵抗の増加を抑えつつ、サイクル特性の良好なリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち上記目的は、以下の本発明の構成により解決する。

(1) リチウムを吸蔵/放出する正極と負極と、リチウム塩を溶解した電解液とを有し、リチウム塩としてフッ化リン酸リチウムとフッ化硼素酸リチウムとを有し、電解液溶媒として30体積%超のエチレンカーボネートを含むリチウム二次電池。

(2) 前記フッ化リン酸リチウムとフッ化硼素酸リチウムとを LiPF_6 と LiBF_4 とに換算してモル比で9/1~7/3有する(1)のリチウム二次電池。

40

【発明の効果】

【0008】

高いイオン伝導度を有し、内部抵抗の増加を抑えつつ、サイクル特性の良好な二次電池を得るには、電解液中の電解質塩のみならず、電解液の組成が重要である。

50

【0009】

本発明者らは、電解液中のエチレンカーボネート量が重要な要素となることを見だし、本発明に至った。

【0010】

すなわち、好ましくはフッ化リン酸リチウムとフッ化硼素酸リチウムとを LiPF_6 と LiBF_4 とに換算してモル比で $9/1 \sim 7/3$ 混合したものを電解質として使用することで、60 の高温保存での電池の内部抵抗の増加を大幅に減少することができる。しかしながら、電解液溶媒に体積%で30%を超えるエチレンカーボネートを含有していない場合、保存後のサイクル特性が大幅に劣化する。これは、初回充電時に負極に生成される皮膜や60 保存時に生成した皮膜の安定度に起因すると考えられ、フッ化リン酸リチウムとフッ化硼素酸リチウムを混合したものを電解質として使用し、かつ、電解液溶媒に30体積%超のエチレンカーボネートを含有したものを使用することで、電極上に生成する皮膜が安定化すると考えられる。その結果、60 保存時の電池の内部抵抗の増加を抑制でき、保存後も良好なサイクル特性を得られると考えられる。

10

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の二次電池は、リチウムを吸蔵/放出する正極と負極と、リチウム塩を溶解した電解液とを有し、リチウム塩としてフッ化リン酸リチウムとフッ化硼素酸リチウムとを有し、電解液溶媒として30体積%超のエチレンカーボネートを含有するものである。

20

【0012】

また、好ましくはフッ化リン酸リチウムとフッ化硼素酸リチウムとを LiPF_6 と LiBF_4 とに換算してモル比で $9/1 \sim 7/3$ 有する。

【0013】

このように、電解質塩としてフッ化リン酸リチウムとフッ化硼素酸リチウムとを用いることで、 LiPF_6 並の高い電気伝導度を維持しつつ、内部抵抗の増加を抑えることができる。そして、この電解液の溶媒に少なくとも30体積%超のエチレンカーボネートを含有させることにより、高温保存時のサイクル特性を良好にすることができる。

【0014】

本発明では、好ましくはフッ化リン酸リチウムとフッ化硼素酸リチウムとを LiPF_6 と LiBF_4 とに換算してモル比で $9/1 \sim 7/3$ 、より好ましくは $8.5/1.5 \sim 7.5/2.5$ 有する。この範囲よりもフッ化硼素酸リチウムの割合が増加すると、60 保存前の電池の内部抵抗が大きくなり、放電容量が減少してしまう。また、上記範囲よりフッ化リン酸リチウムの割合が増加すると、高温保存後の内部抵抗が増加してくる。

30

【0015】

エチレンカーボネートは、電解液溶媒の30体積%超含有されていればよく、好ましくは30体積%超、50体積%未満、特に33体積%以上、50体積%未満である。エチレンカーボネートの割合が上記範囲より増えると、粘度が上昇し、レート特性が悪化してくる。

【0016】

エチレンカーボネート(略称EC)以外の電解液溶媒としては、電解質塩との相溶性が良好なものであれば特に制限はされないが、リチウム電池等では高い動作電圧でも分解の起こらない極性有機溶媒が好ましい。例えば、プロピレンカーボネート(略称PC)、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート(略称DMC)、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類、テトラヒドロフラン(略称THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等の環式エーテル、1,3-ジオキサラン、4-メチルジオキサラン等の環式エーテル、ラクトン、スルホラン等を挙げることができる。

40

【0017】

エチレンカーボネートとこれらの1種または2種以上を混合して電解液溶媒として用いることができる。

【0018】

50

電解液中のリチウム塩の濃度は0.5～2モル/リットルが好ましく、より好ましくは0.8～1.5モル/リットルである。リチウム塩の濃度がこの範囲より高いと電解液の粘度が高くなり、ハイレートでの放電容量や低温での放電容量が低下し、低いとリチウムイオンの供給が間に合わなくなり、ハイレートでの放電容量や低温での放電容量が低下する。

【0019】

リチウム二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極、負極及びセパレータから構成され、積層型電池や円筒型電池等に適用される。このような正極、セパレータ、負極をこの順に積層し、圧着して電池素体とする。

【0020】

電極は、好ましくは電極活物質と結着剤、必要により導電助剤との組成物を用いる。

【0021】

負極には、炭素材料、リチウム金属、リチウム合金あるいは酸化物材料のような負極活物質を用い、正極には、リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物または炭素材料のような正極活物質を用いることが好ましい。このような電極を用いることにより、良好な特性のリチウム二次電池を得ることができる。

【0022】

電極活物質として用いる炭素材料は、例えば、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、天然あるいは人造の黒鉛、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、炭素繊維などから適宜選択すればよい。これらは粉末として用いられる。中でも黒鉛が好ましく、その平均粒子径は1～30μm、特に5～25μmであることが好ましい。平均粒子径が小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつき(個体差)が大きくなる傾向にある。平均粒子径が大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまふ。平均粒子径が大きい場合に容量のばらつきが生じるのは、黒鉛と集電体との接触や黒鉛同士の接触にばらつきが生じるためと考えられる。

【0023】

リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiV_2O_4 などが挙げられる。これらの酸化物の粉末の平均粒子径は1～40μm程度であることが好ましい。

【0024】

電極には、必要により導電助剤が添加される。導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。

【0025】

電極組成は正極では、重量比で活物質：導電助剤：結着剤＝80～94：2～8：2～18の範囲が好ましく、負極では、重量比で活物質：導電助剤：結着剤＝70～97：0～25：3～10の範囲が好ましい。

【0026】

電極の製造は、まず、活物質と結着剤、必要に応じて導電助剤を、結着剤溶液に分散し、塗布液を調製する。

【0027】

そして、この電極塗布液を集電体に塗布する。塗布する手段は特に限定されず、集電体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

【0028】

集電体は、電池の使用するデバイスの形状やケース内への集電体の配置方法などに応じて、適宜通常の集電体から選択すればよい。一般に、正極にはアルミニウム等が、負極に

10

20

30

40

50

は銅、ニッケル等が使用される。なお、集電体は、通常、金属箔、金属メッシュなどが使用される。金属箔よりも金属メッシュの方が電極との接触抵抗が小さくなるが、金属箔でも十分小さな接触抵抗が得られる。

【0029】

そして、溶媒を蒸発させ、電極を作製する。塗布厚は、50～400 μm程度とすることが好ましい。

【0030】

セパレータに含浸させる電解液は一般に電解質塩と溶媒よりなる。電解質塩、溶媒は、上記で示したものをを用いる。

【0031】

セパレータを形成する固体電解質ないしセパレータシートは、ポリフッ化ビニリデンホモポリマー、特に乳化重合法により製造されたものをを用いることが好ましい。

【0032】

本発明で使用される固体電解質用微多孔膜は、以下に示す湿式相分離法により形成することが好ましい。

【0033】

湿式相分離法とは、溶液流延法による成膜において、相分離を溶液中で行う方法である。すなわち、微多孔膜となるポリマーをこのポリマーが溶解しうる溶媒に溶解させ、得られた成膜原液を金属あるいはプラスチックフィルム等の支持体上に均一に塗布して膜を形成する。その後、膜状にキャストした成膜原液を凝固浴と呼ばれる溶液中に導入し、相分離を生じさせることで微多孔膜を得る方法である。成膜原液の塗布は、凝固浴中に行ってもよい。

【0034】

上記微多孔膜と電極との接着性を向上させるための接着剤を使用してもよい。具体的には、ユニストール（三井化学社製）、SBR（日本ゼオン社製）、アクアテックス（中央理化学社製）、アドコート（モートン社製）等のポリオレフィン系接着剤等を挙げることができ、なかでもアクアテックス等が好ましい。

【0035】

接着剤は、水、あるいはトルエン等の有機溶剤に溶解、あるいは分散させて、散布、塗布等により微多孔膜に付着・配置される。

【0036】

微多孔膜の空孔率は50%以上、好ましくは50～90%、より好ましくは70～80%である。また、孔径は0.02 μm以上、2 μm以下、好ましくは0.02 μm以上、1 μm以下、より好ましくは0.04 μm以上、0.8 μm以下、特に好ましくは0.1 μm以上、0.8 μm以下、さらに好ましくは0.1 μm以上、0.6 μm以下である。微多孔膜の膜厚は、好ましくは20～80 μm、より好ましくは25～45 μmである。

【0037】

微多孔膜は、融点が好ましくは150以上、特に160～170、融解熱が好ましくは30 J/g以上、特に40～60 J/gの材料により形成されていることが好ましい。

【0038】

セパレータには他のゲル型高分子を用いてもよい。例えば、(1)ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイド、(2)エチレンオキサイドとアクリレートの共重合体、(3)エチレンオキサイドとグリシルエーテルの共重合体、(4)エチレンオキサイドとグリシルエーテルとアリルグリシルエーテルとの共重合体、(5)ポリアクリレート(6)ポリアクリロニトリル(7)ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム等のフッ素系高分子等が挙げられる。

【0039】

ゲル高分子は電解液と混ぜてもよく、またセパレータに塗布をしてもよい。さらに、開始剤を入れることにより、紫外線、EB、熱等でゲル高分子を架橋させてもよい。

【0040】

固体状電解質の膜厚は、5～100 μm 、さらには5～60 μm 、特に10～40 μm であることが好ましい。本発明の固体状電解質は強度が強いので、膜厚を薄くすることができる。本発明の固体状電解質は、実用上60 μm 以下にはできなかった従来のゲル電解質と比べて薄膜化が可能であり、さらには、溶液系のリチウムイオン電池において使用されているセパレータ(通常25 μm)よりも薄くできる。そのため、固体状電解質を用いる利点の一つである薄型大面積化、すなわちシート形状態化が可能である。

【0041】

そのほかのセパレータ構成材料として、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類の一種又は二種以上(二種以上の場合、二層以上のフィルムの張り合わせ物などがある)、ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステル類、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体のような熱可塑性フッ素樹脂類、セルロース類などがある。シートの形態はJIS-P8117に規定する方法で測定した通気度が5～2000秒/100cc程度、厚さが5～100 μm 程度の微多孔膜フィルム、織布、不織布などがある。

【0042】

外装袋は、例えばアルミニウム等の金属層の両面に、熱接着性樹脂層としてのポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂層や耐熱性のポリエステル樹脂層が積層されたラミネートフィルムから構成されている。外装袋は、予め2枚のラミネートフィルムをそれらの3辺の端面の熱接着性樹脂層相互を熱接着して第1のシール部を形成し、1辺が開口した袋状に形成される。あるいは、一枚のラミネートフィルムを折り返して両辺の端面を熱接着してシール部を形成して袋状としてもよい。

【0043】

ラミネートフィルムとしては、ラミネートフィルムを構成する金属箔と導出端子間の絶縁を確保するため、内装側から熱接着性樹脂層/ポリエステル樹脂層/金属箔/ポリエステル樹脂層の積層構造を有するラミネートフィルムを用いることが好ましい。このようなラミネートフィルムを用いることにより、熱接着時に高融点のポリエステル樹脂層が溶けずに残るため、導出端子と外装袋の金属箔との離間距離を確保し、絶縁を確保することができる。そのため、ラミネートフィルムのポリエステルの厚さは、5～100 μm 程度とすることが好ましい。

【実施例】

【0044】

<実施例1>

正極活物質としてLiCoO₂を90重量部、導電剤として炭素粉末を6重量部、結着剤としてPVDF(ポリフッ化ビニリデン)を4重量部、これらをN-メチルピロリドン(NMP)溶液と混合して、スラリーを調整し、このスラリーをアルミニウム箔上にドクターブレード法で塗布、加圧ロールを通すことで正極を作製した。

【0045】

負極活物質としてMCMB(メソフェーズカーボンマイクロビーズ)を87重量部、導電剤として炭素粉末を3重量部、結着剤としてPVDFを10重量部、これらをNMP溶液と混合することでスラリーを調整し、このスラリーを銅箔上にドクターブレード法にて塗布、加圧ロールを通すことで負極を作製した。

【0046】

これら電極の中央に約直径2mmの大きさをエチレン-メタアクリル酸の共重合体を点付けし、正極、セパレーター、負極、セパレーター、正極、・・・と100で樹脂を溶融しながら、繰り返し積層し、積層体を得た。セパレーターには、PVDFの多孔質膜を使用した。

【0047】

得られた積層体に電流取り出し用のリードを付け、所定の電解液、一定量とともにこれ

10

20

30

40

50

らをアルミラミネートパックに封入、真空シールを行い、その後 80℃ で熱プレスを行いパック内の積層体を一体化し、電池を作成した。

【0048】

得られた電池を数回充放電を行った後、4.2Vまで充電し、60℃で一週間保存した。種々の電解液ごとの1C放電容量、60℃、1週間高温保存前と後の電池の1kHzでの内部抵抗の値とその変化率および、保存後4サイクル後の容量保持率（保存後4サイクル日の放電容量/保存後1サイクル日の放電容量×100）を表1に示す。

【0049】

【表1】

サンプル No.	電解液濃度		電極組成比		1C放電 容量 (mAh)	内部抵抗(at60℃1w)			保存後4 サイクル容量 保持率(%)
	LiPF ₆ (mol/l)	LiBF ₄ (mol/l)	EC (V/V)	DEC (V/V)		保存前 (mΩ)	保存後 (mΩ)	変化率 (%)	
1	1	0	2	8	475	41.2	80.8	196	99.8
2	0.8	0.2	2	8	471	42.3	53.3	126	99.0
3	1	0	3	7	476	40.3	72.6	180	99.9
4	0.9	0.1	3	7	475	41.4	62.9	152	99.3
5	0.85	0.15	3	7	474	42.0	55.0	131	98.9
6	0.9	0.2	3	7	475	42.2	51.0	121	99.2
7	0.8	0.2	3	7	475	41.5	50.6	122	99.6
8	0.75	0.25	3	7	471	42.9	51.1	119	99.0
9	0.8	0.4	3	7	460	44.4	52.3	118	98.3
10	0.5	1	3	7	420	57.5	73.2	127	97.6
11	1	0	3.3	6.7	477	40.0	68.8	172	99.9
12	0.8	0.2	3.3	6.7	472	40.8	50.2	123	99.8
13	1	0	4	6	474	39.2	60.0	153	99.9
14	0.8	0.2	4	6	470	40.1	49.7	123	99.9
15	1	0	1	1	471	38.5	55.9	145	99.9
16	0.8	0.2	1	1	469	39.9	48.3	121	99.9
17	1	0	6	4	463	38.4	56.1	146	99.9
18	0.8	0.2	6	4	457	39.7	48.4	122	99.9

10

20

30

【0050】

表1から明らかなように、LiPF₆とLiBF₄を混合して用いることで60℃保存時の電池の内部抵抗の増大を抑制することが可能だが、電解液溶媒中にエチレンカーボネートが30体積%超含有していないと、保存後のサイクル特性が劣化してしまうことがわかる。

【0051】

<実施例2>

負極活物質をMCF（メソフェーズカーボンファイバー）、およびBMCF（ホウ素を添加したMCFとし、実施例1と同様に電池を作製し、同様に60℃保存試験を行った。種々の電解液ごとの1C放電容量、60℃、1週間高温保存前と後の電池の1kHzでの内部抵抗の値とその変化率および、保存後4サイクル後の容量保持率（保存後4サイクル日の放電容量/保存後1サイクル日の放電容量×100）を表2に示す。

40

【0052】

【表 2】

サンプル No.	負極 活物質	電解質濃度		電極組成比		1C 放電容量 (mAh)	内部抵抗(at60°C1w)			保存後4 サイクル容量 保持率(%)
		LiPF ₆ (mol/l)	LiBF ₄ (mol/l)	EC (V/V)	DEC (V/V)		保存前 (mΩ)	保存後 (mΩ)	変化率 (%)	
3	MCMB	1	0	3	7	476	40.3	72.6	180	99.9
7	MCMB	0.8	0.2	3	7	475	41.5	50.6	122	99.6
13	MCMB	1	0	4	6	474	39.2	60.0	153	99.9
14	MCMB	0.8	0.2	4	6	470	40.1	49.7	123	99.9
19	MCF	1	0	3	7	481	40.1	68.7	171	99.9
20	MCF	0.8	0.2	3	7	480	40.4	50.1	124	93.3
21	MCF	1	0	4	6	480	38.7	56.3	145	99.9
22	MCF	0.8	0.2	4	6	476	39.7	48.0	121	99.9
23	BMCF	1	0	3	7	487	41.5	67.1	162	99.9
24	BMCF	0.8	0.2	3	7	483	42.1	56.8	135	99.7
25	BMCF	1	0	4	6	485	40.8	61.3	150	99.9
26	BMCF	0.8	0.2	4	6	483	41.8	52.3	125	99.9

10

【0053】

20

表2から明らかなように、負極活物質に関わらず、実施例1と同様な効果が得られることがわかる。

【0054】

以上のように本発明によれば、高いイオン伝導度を有し、内部抵抗の増加を抑えつつ、サイクル特性の良好なりチウム二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 飯島 剛

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ06 AK03 AK06 AL02 AL06 AL12 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 HJ07 HJ10
5H050 AA07 AA12 BA15 CA07 CA08 CA09 CA14 CB02 CB07 CB12
HA07 HA10